

(5)

L1 ANSWER 5 OF 8 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1988-080151 [12] WPIX  
DNC C1988-035861  
TI Moisture absorbent for protecting foodstuffs, clothing etc. - consists of  
deliquescent inorganic salt and water insoluble vinyl resin.  
DC A97 J01  
PA (KAOS) KAO CORP  
CYC 1  
PI JP 63031522 A 19880210 (198812)\* 3p <--  
ADT JP 63031522 A JP 1986-175257 19860725  
PRAI JP 1986-175257 19860725  
IC B01D053-28; B01J020-26; C08K003-00; C08L101-00  
AB JP 63031522 A UPAB: 19930923

Moisture absorbent is composed of (a) deliquescent inorganic salt, and (b) water insoluble resin with water absorption power which is composed of acidic vinyl monomer (A) and basic vinyl monomer (B) at a ratio A/B of 20/80 to 80/20.

Pref. blend ratio of (a) to (b) is 100/5 to 100/500. The acidic vinyl monomer is acrylic, methacrylic, itaconic, anhydrous maleic, 2-acryl-amido-2-methyl-propane-sulphonic, styrene sulphonic, vinyl sulphonic, or methacryl-sulphonic acid, and the basic vinyl monomer is dimethyl-amino-ethyl-acrylate or methacrylate, diethyl-amino-ethyl-acrylate or methacrylate, dimethyl-amino-propyl-acryl-amide or methacrylamide, or vinyl pyridine. The deliquescent inorganic salt is Ca chloride and/or Li chloride.

USE/ADVANTAGE - The moisture absorbent can be used for protecting foods, clothes, machines and tools, etc. by being distributed in rooms, closets, containers, packets, etc.. Prod. has excellent moisture absorption power and yet does not leak dissolved salt after moisture absorption and can be reused after drying.

O/O

FS CPI  
FA AB  
MC CPI: A08-S08; A12-W11D; J01-E03C

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-31522

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月10日

B 01 D 53/28

8014-4D

B 01 J 20/25

7106-4G

C 08 K 3/00

K A A

6845-4J

C 08 L 101/00

L S Y

7445-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 吸湿剤

⑮ 特 願 昭61-175257

⑯ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑰ 発 明 者 大 屋 尚 洋 和歌山県和歌山市西浜1130

⑱ 発 明 者 小 林 隆 俊 和歌山県和歌山市岩橋1650-9

⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 賢

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸 湿 剤

## 2. 特許請求の範囲

## 1 (a) 潮解性無機塩、及び

(b) 酸性ビニル単量体(A成分)と塩基性ビニル単量体(B成分)との組成比がA:B=20:80~80:20(モル比)である水不溶性の吸水性樹脂

を含有してなる吸湿剤。

## 2 (a)成分と(b)成分との混合比が重量比で(a):

(b)=100:5~500である特許請求の範囲第1項記載の吸湿剤。

3 酸性ビニル単量体がアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸から成る群より選ばれた1種以上であり、塩基性ビニル単量体がジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、

ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジンから成る群より選ばれた1種以上である特許請求の範囲第1項記載の吸湿剤。

4 潮解性無機塩が塩化カルシウム及び/又は塩化リチウムである特許請求の範囲第1項記載の吸湿剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は吸湿能力に優れ、しかも吸湿しても液のしみ出しがなく、かつ再使用可能な空間中の湿気を効率的に除去できる吸湿剤に関するものである。

(従来の技術及びその問題点)

従来より食品、衣類、金属機械類を高湿度雰囲気下に放置するとカビの発生や変質、腐敗、発酵等の有害な現象が生じるため、これを防止する方法として吸湿剤が使用されてきた。

吸湿剤としては吸湿後も保型性があり、かつ

反復使用できるものとして、シリカゲル、活性アルミナ、活性炭、合成ゼオライト等の無機多孔物質が主として用いられてきた。しかしながら、これらの吸湿作用は無機物質の細孔に吸着することにより吸湿するものであり、従って単位重量あたりの吸湿容量そのものが小さく、その使用量が多くなるという欠点がある。

一方、強い吸湿性及び大きな吸湿容量を有する物質として、潮解性の塩類、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、五酸化リン等が知られているものの、これら塩類は吸湿すると液状化してしまい、他のものを汚染してしまう欠点がある。この欠点を改善すべく、潮解性の塩類と吸水性樹脂とを混和し、潮解液をゲル化させ固めることが提案されている(特開昭52-107042号公報参照)。用いられている吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸ソーダ等のカルボキシレート類やポリビニルアルコール等のポリオキシエチレン類のものであり、潮解液を高度に吸水保持する能力は十分とは言えず、液の

の条件とする。

本発明に係る酸性ビニル単量体とは、1分子中にカルボキシ基、スルホン酸基などの酸性基と、重合可能なビニル基とを有する化合物であって、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等を挙げることができる。

本発明に係る塩基性ビニル単量体とは、1分子中に1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基等の塩基性基と、重合可能なビニル基とを有する化合物であって、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ジメチル

しみ出しを完全に防止できない。さらにはカルボキシレート類は一般に二価以上の金属塩とは強い結合を生じ、再使用不能となってしまう。(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、いかなる塩、いかなる塩濃度の水溶液に対しても優れた吸収能力を有する高吸水性樹脂と潮解性を有する無機塩とを複合させることにより、従来の吸湿剤の欠点を克服した吸湿能力に優れ、かつ吸湿後も液のしみ出しのないしかも再使用可能な吸湿剤を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

- (a) 潮解性無機塩、及び
- (b) 酸性ビニル単量体(A成分)と塩基性ビニル単量体(B成分)との組成比がA:B=20:80~80:20(モル比)である水不溶性の吸水性樹脂

を含有してなる吸湿剤を提供するものである。

本発明に使用される高吸水性樹脂は、酸性ビニル単量体と塩基性ビニル単量体とからなる架橋共重合体であり、水不溶性であることを必須

アリルアミン、ジアリルメチルアミン等を挙げることが出来る。

本発明に於いて、単量体の種類は限定されるものではなく、上記の単量体の3種類以上の組み合わせを用いてもよい。酸性ビニル単量体(A)と塩基性ビニル単量体(B)のモル比は、A:B=20:80~80:20の範囲から選択できるが、吸湿後の物性を考慮するとA:B=30:70~70:30の範囲が好ましい。更に、樹脂の性能を低下させない範囲で2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド等の非イオン性水溶性ビニル単量体を共重合せしめた樹脂もまた、本発明の方法に使用し得る。

水不溶性を付与する目的でこれらモノマーを重合するにあたり、水溶性の架橋剤を添加する必要がある。水溶性の架橋剤としては、水溶性のビニル化合物や、酸性基又は塩基性基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物であればいずれでもよい。水溶性のビニル化合物としては、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、また酸性基又は塩基性基と反応しうる官能基を2個以上有する化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、 $\alpha$ -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド類等を挙げることが出来る。

架橋剤の添加量は架橋剤の種類及び重合体の種類によっても異なるが、通常重合体に対して0.01~5.0重量%が適切な範囲である。架橋剤の添加量が0.01重量%より少ない場合には添加効果が十分発現せず、吸湿するとゲルが半溶解状態となる。反対に5.0重量%よりも多い場合には架橋密度が高くなり吸湿量の低下を招く結果となり、本発明の意図する所ではない。

有するものであれば何れのものでもよい。潮解性無機塩としては、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン、五酸化リン等が例示できる。これら無機塩は吸湿すべき湿度により選択し、更には2種以上の混合系での使用も可能である。中でも好ましいのは塩化カルシウム及び/又は塩化リチウムである。

潮解性無機塩と吸水性樹脂との混合割合は自由に選択可能であるが、吸湿後の液のしみ出し防止及び経済性の点から、潮解性無機塩100重量部に対して吸水性樹脂5~500重量部を用いることが望ましい。5重量部未満では保型性は認められるが、吸湿後の液のしみ出しを完全に防止することはできず、また500重量部を超えると経済性の点から好ましくない。

吸水性樹脂と潮解性無機塩との混合は単なる機械的混合の他、水を添加し混合後乾燥させることにより容易に分散可能であるが、水溶性バインダーを用いての混合等を使用することも好ましい。

酸性ビニル単量体と塩基性ビニル単量体、更には非イオン性水溶性ビニル単量体を合わせたモノマー水溶液の濃度は広い範囲で変更が可能であり、一般的に30~70重量%である。この上限は特に両単量体混合時の溶解度に依存するが、下限は経済的理由により一般的に前記の値より低くはならない。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸塩等の水溶性開始剤が使用される。ラジカル重合開始剤の使用量はその単量体の種類により異なるが、一般に全単量体に対し0.01~5重量%程度が好適である。

重合方法は特に制限はないが、好ましくは懸濁重合である。懸濁重合は除熱効果が大いため、容易に高分子量の樹脂が得られ、かつビーズ状の樹脂を得ることができ、微粉が発生しにくいので粉塵対策が不用となり、しかも粒子間において均一な性能を有する樹脂を得ることができ、吸湿剤としての商品形態上好ましい方法である。

本発明に用いる無機塩類としては、潮解性を

吸湿速度はその吸湿剤の総表面積に依存するものであり、微粉化し造粒等の公知の混合手法を好ましく用いることができる。

本発明の吸湿剤の使用方法としては、吸湿後も液のしみ出しがないことより自由な形態が可能であり、例えばパルプの上に散布し不織布で包む形態や、紙でサンドイッチしてシート状や錠剤等の形態が例示できる。

この発明の組成物は、居室、押入、下駄箱、靴の中、その他除湿したい場所でも有効に使用出来る。その他、吸湿を嫌って密閉容器に入れて販売されている商品、例えばのり、せんべい、ビスケット、その他の食品、その他の工業用品、更には発酵を嫌う機器類の梱包等、従来、シリカゲル等を使用していた物品類に使用して、より強力な効果を発揮するものである。

#### (実施例)

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制約されるものではない。

特開昭63-31522(4)

#### 吸水性樹脂-1

ジメチルアミノエチルアクリレート47.5g、アクリル酸30gをイオン交換水140gに溶解し、更にポリオキシエチレンジアクリレート(商品名:A-600、新中村化学製)を0.10g加え均一に溶解した。その後ラジカル重合開始剤としてV-50(和光純薬社製:2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジ塩酸塩)0.05gを加え均一に溶解し、70℃でN<sub>2</sub>雰囲気下重合させた。重合後、含水樹脂を減圧下乾燥させ粉砕し、42メッシュ通過のポリマーとして得た。

#### 吸水性樹脂-2

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を付した500mlの4つ口丸底フラスコにシクロヘキサン230ml、エチルセルロースN-200(ハーキュリーズ社製)1.0gを仕込み75℃まで昇温した。別に三角フラスコ中でアクリル酸12.0g、ジメチルアミノエチルメタクリレート26.2gを70gの蒸留水に溶解し、35%塩酸5gを加え、更にN,N-メチレンビスアクリルアミ

ドを0.05g加えた。開始剤として過硫酸アンモニウム0.02gを添加し溶解させ、このモノマー水溶液を上記の4つ口フラスコに窒素雰囲気下に1.5時間かけて滴下重合した後、70~75℃で0.5時間放置し重合を完了させた。冷却後シクロヘキサンを除去し、ポリマーを80~100℃で減圧下に乾燥し樹脂-2を得た。

#### 吸湿剤1~3

塩化カルシウムの粉砕物(200メッシュ通過品)100gと吸湿性樹脂-1を10g、20g、50gをそれぞれ機械的に混合し、本発明の吸湿剤1、2、3を得た。

#### 比較吸湿剤1、2

吸湿剤1~3で使用した塩化カルシウム及び吸水性樹脂-1をそれぞれ単独で用い、比較吸湿剤1、2とした。

#### 吸湿剤4、5

塩化リチウムの粉砕物(200メッシュ通過品)100gと吸水性樹脂-2を10g、50gと水をそれぞれ10g、50g添加し機械的に混合した。その後減

圧下乾燥し、本発明の吸湿剤4、5を得た。

#### 比較吸湿剤3

塩化リチウムの粉砕物(200メッシュ通過品)100gとポリアクリル酸ソーダ架橋体(商品名:ボイズSA-20、花王製)10gを機械的に混合し、比較吸湿剤3を得た。

得られた吸湿剤50gを恒温恒湿槽(温度30℃、湿度95%)内に放置し、吸湿後の重量測定、形態観察を行った。表-1に結果を示す。更に吸湿剤2、3及び比較吸湿剤3で吸湿した吸湿剤50gを減圧下乾燥し軽く粉砕し、再度同一条件にて吸湿評価を行った。結果を表-2に示す。

表 - 1

		吸 湿 剤					比 較 吸 湿 剤		
		1	2	3	4	5	1	2	3
重量変化	1日後	104	157	166	112	196	97	67	102
	2日後	128	189	196	131	220	128	71	136
	3日後	148	214	220	146	235	147	74	142
	4日後	169	235	241	170	252	169	80	153
	5日後	188	241	274	189	268	—	82	164
5日後の吸湿剤gあたりの吸湿容量(g/g)		3.76	4.82	5.48	3.78	5.36	—	1.64	3.28
吸湿後の形態		流動性の少ない粉体	同 左	同 左	同 左	同 左	液 状	粉 体	ペースト状

表 - 2

		吸湿剤2の品	吸湿剤3の品	比較吸湿剤3の再生品
重量変化	1日後	146	151	58
	2日後	178	188	62
	3日後	209	213	66
	4日後	230	238	70
	5日後	238	276	75
5日後の吸湿剤gあたりの吸湿容量(g/g)		4.76	5.52	1.50
吸湿後の形態		流動性の少ない粉体	同 左	粉 体